

SURFACE MODIFICATION

Patent Number: JP61089236
Publication date: 1986-05-07
Inventor(s): SAKAMOTO ITSUKI; others: 02
Applicant(s): KURARAY CO LTD
Requested Patent: ☐ JP61089236
Application Number: JP19840212349 19841009
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J7/18; D06M10/00
EC Classification:
Equivalents: JP1714199C, JP4001774B

Abstract

PURPOSE: To perform modification of polymer base surface by plasma treatment of the surface under a specific gas pressure with specified electric energy followed by forming graft polymer layer using radically polymerizable monomer and transition metal salt.

CONSTITUTION: Either or both surfaces of a polymer base (e.g., polyethylene terephthalate) is exposed, under a pressure 0.01-20mmHg, to either O₂-contg. gas or O₂-free gas capable of forming radically polymerizable activation point, being subjected to a low-temperature plasma treatment at an electric energy level 1-2,000 watt.sec/cm². In case of O₂-free gas, contact of said surface(s) with O₂-gas or O₂-contg. mixed gas follows to form radically polymerizable activation points at a level of 10⁻¹¹-10⁻⁸ mol/cm² on said surface(s). Further more, the surface(s) is brought into contact with 0.1-90% radically polymerizable monomer dispersion and 0.0001-1% transition metal salt dispersion or mixed liquid thereof followed by treatment either at room temperature or elevated temperatures, thus forming the objective graft polymer layer with its graft level controlled.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-89236

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月7日

C 08 J 7/18
D 06 M 10/00
// C 08 F 29/00
C 08 J 7/00
D 06 M 14/18

7446-4F
8521-4L
6681-4J
7446-4F
6768-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 表面改質法

⑯ 特 願 昭59-212349

⑰ 出 願 昭59(1984)10月9日

⑱ 発 明 者	坂 本	逸 樹	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	赤 木	孝 夫	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	山 口	新 司	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ			倉敷市酒津1621番地
⑳ 代 理 人	弁理士 本 多 堅			

明 細 書

1. 発明の名称

表面改質法

2. 特許請求の範囲

1) 高分子物質から成る基材の少なくとも片面を、0.01mmHg以上20mmHg以下の酸素ガスを含有しないラジカル重合可能な活性点を形成するガス圧下、電気エネルギー1ワット・秒/cm以上2000ワット・秒/cm以下の低温プラズマ処理をしたのち、酸素ガス又は酸素ガスを含有する混合ガスにふれさせるか、あるいは0.01mmHg以上20mmHg以下の酸素ガスを含有するガス圧下、電気エネルギー1ワット・秒/cm以上2000ワット・秒/cm以下の低温プラズマ処理をし、該基材に 10^{11} モル/cm以上 10^8 モル/cm以下のラジカル重合可能な活性点を形成させ、該活性点を形成した該基材を、0.1秒以上90秒以下の1種以上のラジカル重合可能な単量体分散液と0.0001秒以上1秒以下の担持金属塩分散液とに、あるいは該単量体と該担持金属塩の混

合分散液に、入れさせ、置置あるいは加熱することにより、該基材表面に該単量体の見かけのグラフト重合層を形成することを特徴とする表面改質法。

2) 高分子物質から成る基材がシート状、繊維状である特許請求の範囲第1項記載の表面改質方法。

3) 高分子物質から成る基材が、ポリエチレンテフタレートである特許請求の範囲第1項、第2項いずれかに記載の表面改質方法。

4) 高分子物質から成る基材が、染色加工、樹脂加工等を経た基材である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項のいずれかに記載の表面改質法。

5) 低温プラズマ処理を基材に対して絶縁された非接地式電極にて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の表面改質法。

6) 該単量体の見かけのグラフト重合層が、90秒以下の耐久性良好なホモ重合体を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項～第5項のいずれ

かに記載の表面改質法。

7) ラジカル重合可能な単量体分散液が、非水性単量体と乳化剤を含む水性媒体から成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の表面改質法。

8) ラジカル重合可能な単量体分散液あるいは遷移金属塩分散液に該基材をふれさせる前あるいは後、または反応中、分散液中に不活性ガスを導入して、脱酸素することを特徴とする特許請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の表面改質法。

9) ラジカル重合可能な活性点を形成した該基材をラジカル重合可能な単量体分散液あるいは、遷移金属塩分散液にふれさせるに際し、あらかじめ該基材表面を真空脱気あるいは高圧不活性ガスをふきつけることにより、洗滌することを特徴とする特許請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の表面改質方法。

10) 該基材表面に形成した該単量体のグラフト重合反応生成物中、耐久性不良なホモ重合体および未反応単量体を、化学的、物理的方法により、取

り除くことを特徴とする特許請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の表面改質方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高分子物質から成る基材に、グラフト重合層を形成することを特徴とする表面改質法に関するものである。

高分子物質から成る基材は、極めて重要な基材として広く利用されている。しかし、これらの基材の表面が原因で生じている欠点も数多くあるのが現状である。例えば、静電気の発生、接着性、印刷性、吸水性、吸汗性、撥水性が悪いという欠点である。これらの欠点を解決すべく各方面で積極的な表面改質の研究がなされている。

高分子物質から成る基材の改質法に、グラフト重合層を形成する方法がある。この種の方法として従来放射線グラフト重合法、紫外線グラフト重合法等が検討されてきた。

放射線グラフト重合法は、基材へ放射線照射することにより高分子基材中にラジカルを発生し、そのラジカルを開始点として種々の単量体をグラ

フト重合させる表面改質法である。放射線法により生成したグラフト重合層は耐久性に優れているが、放射線のエネルギーが極めて大きいため、放射線が高分子基材表面のみならず内部へも侵入して、基材の性能を損つてしまう。さらに、また低電圧プラズマの発生に比べると高価であり、危険でもあるといった欠点を有する。

紫外線グラフト重合法により得られる効果は低電圧プラズマグラフト重合法と類似しているが、同じ効果を得るためには紫外線プラズマの10～100倍ものエネルギーを必要とし、さらにこの方法は紫外線を充分に吸収する物質にのみ制限されるといった欠点を有する。

高分子基材の表面を改質する方法として低電圧プラズマ放電グラフト重合法がある。この方法は、低電圧プラズマ放電により高分子基材表面を活性化しておき、活性点より重合性単量体をグラフト重合し、高分子基材表面に極めて薄い高分子層を形成する方法である。この種のグラフト法として従来知られているものは、(1)プラズマ放電により高

分子基材表面を活性化した後、直ちに重合性単量体に接触させてグラフト重合する方法。(2)高分子粉末を0.1 mm Hgのガス圧下でプラズマ放電処理し、酸素ガスにふれさせ、次いで、アクリロニトリル溶液中でグラフト重合する方法。(3)ガス圧0.2 mm Hg以上50 mm Hg以下で高電圧放電処理後、酸素ガスにふれさせ、その後ラジカル重合可能な単量体溶液中でグラフト重合する方法。(4)高分子基材を、ガス圧0.01 mm Hg以上0.1 mm Hg以下、出力0.01ワット/cm以上3ワット/cm以下で、プラズマ放電処理したのち、酸素に触れさせ次いで重合性単量体をグラフト重合する方法がある。

(1)の方法は高分子基材のプラズマ放電処理、及びそれに続くグラフト重合とをラジカル捕獲剤となる酸米を完全に除去した系で行なう必要がある。そのような装置の開発は困難かつきわめて高価なものとなり実用的でない。

(2)の方法はPolymer 1961年 2巻 277頁に記載されているが、その中には高分子粉末をプラズマ放電処理する条件について詳しい記載がない。

(1)および(4)の方法は、それぞれ特公昭59-33132、特開昭59-80443に記載されている。これらの方法は上記の(1)~(4)の中では最も実用に適した方法と考えられた。そこで、本発明者らは詳細な実験検討の結果、(1)の方法ではグラフト量が比較的低い場合が多く、さらにグラフト量のコントロールが困難であることが判明した。また(4)の方法では高分子基材のプラズマ放電処理においてその減圧度が大きく、大量の高分子基材を処理するにあたりこの真空度維持のために多大のエネルギーと設備な装置を必要とする欠点がある。さらに詳細な遠試を行つたところ、第1図に示すようにラジカル重合可能な活性点の量は、処理電気エネルギーに依存していることがわかつた。第1図でいうところのHDPEとは、膜厚0.04mmの高密度ポリエチレンである。これらのフィルム片を非接地式プラズマ処理装置により周波数5KHz、Arガス圧力0.04mmHgで処理をした。

本発明者らは、低圧プラズマ放電グラフト重合法を実用化するために、グラフト量の安定したブ

ラズマ処理条件を鋭意研究した結果、意外にも前記特開昭59-80443ではほとんどグラフトしていないとされている電気エネルギー1.2ワット・秒/cm以上で、安定した量のグラフト重合体が得られるプラズマ処理条件を見い出した。すなわち、電気エネルギー8ワット・秒/cm以上50ワット・秒/cm以下でプラズマ処理を施すと安定したグラフト重合が可能である。さらに高いグラフト重合体の量を必要とする時は50ワット・秒/cm以上とするとよい。本発明者らはグラフト重合体量の安定して得られるプラズマ処理条件を見出し、低圧プラズマ放電グラフト重合法による高分子基材の表面改質法の実用化を可能にし本発明を完成した。

本発明の最も特徴的な事は、前記の特開昭59-80443に詳細に記載されているようなグラフト量を、プラズマ処理時間の微妙な調整でコントロールしようとするものではなく、安定した量のラジカル重合可能な活性点を生成する低圧プラズマ処理を施し、単量体と併用して使用する遷移金属塩およびグラフト重合反応条件によつて、見かけ

のグラフト重合体の量をコントロールしようとするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明でいう高分子基材とは、綿、麻、絹、木材などの天然高分子、あるいはポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸セルロース、セロファン、ABS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フタノール樹脂、エリ樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等の合成高分子が挙げられる。

また、これらの高分子基材の組成は単独である必要はなく、2種以上の混合物、2種以上のブロック共重合体であつてもなんらさしつかえない。形状においても繊維状、板状、シート状、円筒状、ブロック状など、いかなる形状であつても良いが、本発明はフィルム及び繊維成形物に特に適するものである。特に繊維成形物はフィラメント糸、紡績糸もしくは編物でも織物でも良く、またこれら

の成形物が染色加工、樹脂加工などの処理をされていてもなんらさしつかえない。染色加工や樹脂加工と低圧プラズマ放電グラフト重合とをくみに組み合わせることにより各種機能を有する基材、表面改質機能を有する基材や超耐久性の樹脂層を有する基材、耐久性の優れた高純色基材、干渉機能を有する基材等多方面への応用が可能となる。

少なくとも片面を、低圧プラズマ処理することにより、基材の片面にラジカル重合可能な活性点を生成することが可能である。また両面に低圧プラズマ処理を施せば、基材両面に活性点を与えることが可能である。これらの処理面は目的に応じて適時選択されるべきものであり、特に限定されるものではない。

本発明でいうところのポリエチレンテレフタレートとは、繰り返し構造単位の少なくとも約75%が、 $\text{O}-\text{C}-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$ （但し $-\text{C}_6\text{H}_4-$ は2~18炭素原子を含み飽和炭素原子により結ばれる炭素原子と結びついている2個の有機基）の単位であるとき、グリコールジカルボキシレート繰り返し構造

単位を意味するものである。テレフタレート基は繰り返し構造単位の唯一のジカルボキシレート成分であつてもよく、または繰り返し構造単位の約25%まではアジベート、セバケート、インフタレート、ピベンゾエート、ヘキサヒドロテレフタレート、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、5-スルホイソフタレート基の如き他のジカルボキシレートを含んでいてもよい。グリコール類としてはエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のポリメチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールの如き複鎖グリコール、ジエチレングリコール、あるいはこれらの混合物も使用できる。換すれば、約15%までの高分子量ポリエチレングリコールの如き高級グリコールも添加使用できる。増滑剤、光沢改良剤、着色防止剤、無機微粒子等の色々の他の物質も要すれば混合混合物に加えてもよい。

本発明でいう低温プラズマ放電は、アーク放電やコロナ放電とは異なる気体放電であり、プラズ

マを構成するイオン種として、Ar、He、H₂、N₂、NO₂、O₂、Air、フッ化炭素、ハロゲン化炭素等、あるいはこれらを混合した気体等を用い、直流、交流、高周波電波などでプラズマを発生させる。この場合、真空下のガス雰囲気中において交流高周波電波により、1mm以上10mm以下の電極間距離を有する電極間にプラズマを発生させることが好ましいが、真空度が高真空の場合には電極間距離を短く、真空度が低真空の場合には電極間距離を決めるとよい。

両電極は板状あるいは棒状の電極がそれぞれ対となつたものでも、また棒状電極とドラム状あるいは板状電極とを、それぞれ対に組み合わせたものでもいずれも用いることが出来る。さらに電極表面にガラスおよびセラミックス等を被覆したものでもよい。また電極は必要に応じて冷却または加熱してもよい。

低温プラズマ処理装置は缶体に対して一方の電極が接地した電極あるいは缶体に対して両電極が絶縁された非接地式電極のいずれを用いてもよい。

が非接地式電極を使用すれば、電力が接地式の約1/2で同等の処理を施すことが出来る長所を有する。

本発明でいう酸素を含有しないラジカル混合可能な活性点を形成しうるガスとは、Ar、He、H₂、N₂、NO₂、NO、CO₂、CO、ハロゲン、ハロゲン化炭素、フッ化炭素等、あるいはこれらを混合した気体である。次いで、酸素ガスを含有するガスの代表的なものとして酸素、空気がある。酸素を含有するガスは特に限定されるものではなく、前記ガスを混合した気体であつてもなんらさしつかえない。

本発明にかかわる低温プラズマ処理条件は放電に際してのガス圧力と処理電気エネルギーで定めることが出来る。

低温プラズマ処理における該ガス圧力は、0.01mmHg以上20mmHg以下であることが必要である。すなわち0.01mmHg以下での実用化は、厳密な装置を必要とするので好ましくない。20mmHg以上では放電が不安定となり局所的な放電が生じ、基

材に損傷を与えやすくなり、活性点も生成しにくくなる。本発明のガス圧力は好ましくは0.05mmHg以上10mmHg以下の範囲である。さらに好ましくは0.1mmHg以上0.2mmHg以下である。この範囲では基材に損傷を与えることなく、本発明者らが鋭意検討した範囲において最も多くのラジカル混合可能な活性点を生成する事がわかつた。即ち、高いグラフト重合体量を必要とする時0.1mmHg以上0.2mmHg以下でプラズマ処理することは有効な方法である。通常的には0.05mmHg以上10mmHg以下の範囲で十分である。

基材がシート状物の場合、ドラム式あるいは板状電極を使用して、ドラム式あるいは板状電極上を接しながら、固定あるいは移動させることにより、片面のみ均一なラジカル混合可能な活性点を有するシート状物を得ることが可能である。片面に活性点を有するシート状物のもの一方の面を同様に処理することにより両面に活性点を有するシート状物となる。

また、電極間に電極に接することなく、固定あ

るいは移動させることにより表面に均一なラジカル重合可能な活性点を生成することができる。

低周プラズマ処理における該処理電気エネルギーは、1ワット・秒/cm²以上2000ワット・秒/cm²以下であることが必要である。該処理電気エネルギーは、 $E = \frac{W \times T}{S}$ (ワット・秒/cm²) W: 放電出力(ワット)、T: 処理時間(秒)、S: 電極面積(cm²)で示すことができる。該処理電気エネルギーが1ワット・秒/cm²以下では、特開昭59-80443の実施例に比較的高いグラフト重合体量を得ることが出来、かつこの範囲でプラズマ処理時間によりグラフト重合体量を自由にコントロール出来る旨が記載されている。たしかに1ワット・秒/cm²以下でそのような傾向が確かめられた。しかし、グラフト重合体量を自由にコントロールする方法としては、余りにプラズマ処理時間の調節幅が狭く、実際には細かなコントロールは困難である。また、該処理電気エネルギーが2000ワット・秒/cm²以上であると、基材及び基材に損傷を生じるおそれがあり実用にはむかない。本発明において特に好ましい

該処理電気エネルギーは5ワット・秒/cm²以上1000ワット・秒/cm²以下である。特に、通常のグラフト重合に使用する基材の処理は5ワット・秒/cm²以上50ワット・秒/cm²以下のラジカル重合可能な活性点生成量の安定した範囲のプラズマ処理を行うことが、実用上、生産管理上からも好ましい。しかるに見かけのグラフト重合体量のコントロールは、単量体と併用される遷移金属塩、およびグラフト重合反応条件により可能である。また、高い見かけのグラフト重合体量が必要であれば、50ワット・秒/cm²以上2000ワット・秒/cm²以下の処理電気エネルギーの中から適時選択することが可能である。

低周プラズマの発生は、前記ガス圧と処理電気エネルギー下で対放電電極間に周波数5KHz~100MHzのような高周波を用いることが出来る。さらに放電周波数帯としては、前記高周波以外に低周波、マイクロ波、直流なども用いることが出来る。低周プラズマ発生装置としては、前記した内部電極型あるいは外部電極型コイル型などの容量結合、誘導結合型のいずれであつてもよい。

表面をプラズマ処理された該基材は、次いで酸素ガス又は酸素ガスを含有する混合ガスにふれさせるか、または大気中へ取り出し、プラズマ処理により基材表面に生成したラジカル重合可能な活性点と酸素を反応させる。酸素ガスあるいは、酸素ガスを含有する混合ガス中で、プラズマ処理したものはこの操作をする必要はない。

このように処理された基材上のラジカル重合可能な活性点の生成量は、 10^{-11} モル/cm²以上 10^{-9} モル/cm²以下である。活性点の生成量が 10^{-11} モル/cm²以下だと、見かけのグラフト重合体の量は少ない。また、本発明者らの詳細な実験検討によると活性点の生成量を 10^{-9} モル/cm²以上にするためには多量のエネルギーが必要であり、実用上コストが高くなりすぎる。特にグラフト重合に好ましい活性点の量は 10^{-10} mol/cm²以上 10^{-8} mol/cm²以下である。

このようにして処理された該基材を次いで0.1%以上90%以下の1種以上のラジカル重合可能な単量体分散液と、0.0001%以上0.1%以下の

遷移金属塩分散液に、あるいは、該単量体と該遷移金属塩の混合分散液にふれさせる。

該基材を単量体分散液および遷移金属塩にふれさせるに際し、その組み合わせおよび順序は特に定めるものではない。

該基材をそれぞれの分散液にふれさせる方法は設定、塗布等特に定めるものではない。但し、ラジカル重合可能な活性点を有する基材表面にふれれば良いのである。

ラジカル重合可能な活性点を有する該基材を該単量体あるいは該遷移金属塩にふれさせるに際しあらかじめ該基材表面を0.1mmHg以上100mmHg以下の真空脱気あるいは高圧不活性ガスをふきつけることにより、基材の含有する酸素ガスおよび不純物等を洗脱することによりグラフト重合反応がより容易に進行する。また該単量体等とふれさせて真空脱気等を行なつてもなんらさしつかえない。

また、該基材と単量体および遷移金属塩をふれさせる前あるいは後、または反応中、各分散液中

に不活性ガスを導入して脱気することによりグラフト重合反応がより容易に進行する。

該単量体分散液濃度は0.1%以上90%以下である。好ましくは0.1%以上50%以下である。この範囲であれば、該遷移金属塩を用いることによりホモ重合反応を抑制し、見かけのグラフト重合体量を増大またはコントロールすることが容易である。

該遷移金属塩分散液濃度は、0.0001%以上1%以下である。0.0001%以下の場合、ホモ重合反応抑制効果は極めて低く実用に似しない。さらに1%以上の場合、該基材への着色が著しくなり実用的ではない。また該単量体濃度、該反応温度、該反応時間によつて該遷移金属塩濃度を定めることにより見かけのグラフト重合体量を増大あるいはコントロールすることが可能である。

該反応温度は室温あるいは20℃以上80℃以下が好ましい。最適温度は単量体の反応性単量体濃度、遷移金属塩濃度、反応時間により適時選択されるべきであり、特に限定出来るものではない。

加と接触させた後、高圧水蒸気中へ基材を導入して膜素を出来るだけ取り除いた方が好ましい。

該単量体分散液が非水溶性単量体と乳化剤を含む水性懸液から成るものであつても、ラジカル重合を阻害しない無機微粒子、たとえば、 SiO_2 、 Al_2O_3 等を含むものであるものであつても同様と見なす。

本発明で用いられるラジカル重合可能な単量体は、適時用途に応じて選択されるべきもので、特に限定されるものではない。該ラジカル重合可能な単量体とは、炭素-炭素二重結合を有する化合物で、ラジカルを生長基として重合していく単量体である。たとえば、アクリルアミド、N-コ-ブトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアクリルアミド化合物、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、N-ブチルアクリレート、グリシジルアクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-3-ジブチルプロピルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、2-ヒド

ロキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレートなどのアクリル化合物、メタクリル酸、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、テトラヒドロフリフリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、メタクリルプロピルスルホン酸ソーダなどのメタクリル化合物、ジビニルベンゼン、2-ビニルピリジン、N-ビニル-2-ピロリドン、ビニル酢酸などのビニル化合物、スチレン、スチレンスルホン酸ソーダなどのスチレン化合物などが挙げられる。

該グラフト重合反応の方法は、該基材を単量体及び遷移金属塩の混合溶液にふれさせると同時に、加熱する方法と、該混合溶液にふれさせたのちに遠方に送り加熱する方法、さらには該基材を反応装置内で加熱した後、直ちに該混合溶液に触れさせ同浴もしくは別途加熱する方法のいずれを行なつても良い。また前述の如く単量体と遷移金属塩とを別々に基材にふれさせて、上記グラフト重合反応を行なつてもなんらさしつかえない。

グラフト重合反応装置内は酸素を排除した方が好ましく、例えば反応装置内の大気および単量体遷移金属塩混合溶液あるいは単量体懸液、遷移金属塩溶液中の溶解酸素は酸素ガスあるいは他の不活性ガスで置換するか、該溶液の場合、該溶液をあらかじめ煮沸脱気したのち不活性ガスで置換するかあるいは基材と該単量体および遷移金属塩を

本発明で用いられる遷移金属塩は、 FeCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 CuCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuSO_4 、 CuCl_2 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 LiCl などが挙げられ、基材、単量体、反応条件等に応じて、目的にあつた遷移金属塩を選択することが可能である。

該基材表面に形成した該単量体のグラフト重合反応生成物中には、グラフト重合体、耐久性良好なホモ重合体、耐久性不良なホモ重合体、未反応単量体等が含まれる。該グラフト重合反応生成物を、該単量体および該重合体の良溶媒を用いて該良溶媒の沸点より35℃～65℃近い温度の良溶媒中で洗淨、あるいは超音波洗淨をすることにより、未反応単量体および耐久性不良のホモ重合体を除去することにより得られたものを見かけのグラフト重合層とする。すなわち、見かけのグラフト重合層とはグラフト重合体と耐久性良好なホモ重合体を含む見かけのグラフト重合体より成る。さらに見かけのグラフト重合層を、該重合体の良溶媒を用いて該溶媒の沸点より0℃～25℃近い温度の溶媒で洗淨あるいは超音波洗淨することにより耐久性良好なホモ重合体をも除去したものをグラフト重合層とする。グラフト重合層は、グラフト重合体より成るものである。

該基材表面に形成した該単量体のグラフト重合反応生成物中の耐久性不良なホモ重合体および未

反応単量体を化学的、物理的方法により取り除く工程を、グラフト重合反応後行なうことにより耐久性のよい見かけのグラフト重合層を得ることが可能である。化学的、物理的方法とは水洗、加熱抽出、超音波洗淨等である。

この工程と前記重合反応条件により該単量体の見かけのグラフト重合層中の耐久性良好なホモ重合体含有量をコントロールすることが可能である。

見かけのグラフト重合層中に90%以下の耐久性良好なホモ重合体を含むことにより、各種目的に応じた重合層を形成することが可能である。

本発明の利点は(1)本発明の方法によると、従来の放電グラフト重合法にくらべ、ホモ重合体の形成を抑制又はコントロールすることが可能である。(2)本発明の方法によつて生成した活性点は酸素と接触させることにより長時間安定なものとなり、必要の時使用することが可能である。これは生薬管理上大きな利点となる。(3)本発明により形成された見かけのグラフト重合層は、基材と化学的に結合しているため耐久性にすぐれている。(4)本発

明により形成された見かけのグラフト重合層中のホモ重合体含有量を任意に変えることにより各種用途に応じることが可能となる。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例1

高密度ポリエチレンフィルム(厚さ0.04mm)をメタノールでソックスレー抽出を行つたのち乾燥し試料とした。これらのフィルム片を非接触式プラズマ処理装置により、周波数5kHz、アルゴンガス圧力0.04mmHg下、種々の出力、および処理時間で両面を処理したのち空気中に取り出し、10%アクリルアミドと0.005% $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ の水溶液中に浸漬し糸内をNaOH溶液で封閉した。グラフト重合は封閉のまま50℃で2時間おこなひ重合終了後未反応単量体およびホモ重合体を90℃の熱水により取り除いた後減圧乾燥した。

プラズマ処理後、空気に触れさせることにより生成したラジカル重合可能な活性点の定量は以下の様に行なつた。

ラジカル捕捉剤である2,2-ジフェニール-1

-ピクリルヒドラジルのベンゼン溶液中に、活性点を有するフィルムを浸漬60℃で加熱し、浸漬2,2-ジフェニール-1-ピクリルヒドラジル量を比色法により求め、それをラジカル重合可能な活性点の量とした。

また、グラフトしたアクリルアミドの定量は、以下の様に行つた。まず、2.5規定の塩酸中にグラフト化ポリエチレンフィルムを浸漬110℃で加熱し、グラフトポリアクリルアミドを加水分解後ニンヒドリンを加えて発色させ、比色法によつて分解液中の NH_2 基を検量線と比較して定めた。比較例1

実施例1に従つて処理した高密度ポリエチレンフィルムを $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ のない状態で10%アクリルアミド水溶液中に浸漬し、実施例1と同様の後処理をした。

実施例1	比較例1	実施例1	比較例1
グラフト重合体の量 (μP/cm)	グラフト重合体の量 (μP/cm)	グラフト重合体の量 (μP/cm)	グラフト重合体の量 (μP/cm)
0	0	0	0
80	92	0.4	3×10 ⁻¹⁰
28	30	0.8	2.8×10 ⁻¹⁰
10	13	1.2	1.8×10 ⁻¹⁰
3	5	2.4	0.8×10 ⁻¹⁰
7	11	3.2	0.8×10 ⁻¹⁰
88	93	6.4	3.4×10 ⁻¹⁰
91	95	12.8	3.2×10 ⁻¹⁰
92	93	25.6	3.2×10 ⁻¹⁰
95	99	49.6	3.5×10 ⁻¹⁰
98	101	75.3	4.2×10 ⁻¹⁰
108	121	102.0	4.8×10 ⁻¹⁰
133	145	223.2	5.4×10 ⁻¹⁰
148	162	382.5	7.6×10 ⁻¹⁰

実施例1より明らかなように、プラズマ処理電気エネルギーにより、活性点の量は、5ワット・秒/cm以上50ワット・秒/cm以下で安定していた。さらに電気エネルギーを高くすると、活性点の量は増大した。また、活性点の量が、安定していれば、グラフト重合体の量も比較的高い値で安定していた。さらに、活性点の量が増加すると併にグラフト重合体の量は増大した。遷移金属塩の存在により、グラフト重合反応系内の溶液粘度は、変化せず、ホモ重合反応が、抑制されていた。また、グラフト重合体の量も本条件では多少、増加していた。

実施例2

ポリエステル布(JIB添付布タフタ)を110 KHzの高周波電源を使用し、0.64 W/cm²の出力で、片面のみを40秒、下記表に示すArガス圧力下で処理した。この布用を空気中に取り出し下記表に示す単量体・遷移金属塩混合水溶液に浸漬し、系内を真空脱気後N₂下、下記表に示す反応温度で30分間反応させた後、未反応単量体およびホモ重合体を80℃の熱水により抽出除去した。

Arガス圧力 (mmHg)	アクリルアミド 濃度 (%)	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ 濃度 (%)	反応温度 (℃)	グラフト重合体の量 (μP/cm)
0.2	2	0.005	60	19
0.2	10	0.005	60	38
0.2	30	0.005	60	55
0.2	50	0.005	60	72
0.2	30	0.005	30	42
0.2	30	0.005	90	88
0.2	30	2	60	茶褐色に着色
0.2	30	0.5	60	46
0.2	30	0.05	60	51
0.2	30	0.0005	60	98
0.2	30	0.00005	60	反応系の粘度上昇、ホモ重合体の除去が困難
0.04	30	0.005	50	33
0.1	30	0.005	60	47
0.5	30	0.005	60	38

実施例2より、単量体濃度および重合反応温度を高めることにより、グラフト重合体の量は明らかに増大した。また、遷移金属塩(NH₄)₂Fe(SO₄)₂の濃度が1%以上の場合、素材が明らかに茶褐色に着色し実用に値しなかつた。また0.0001%以下の場合、ホモ重合反応を抑制する効果は、ほとんどなく、反応系の粘度は極端に上昇しホモ重合体の除去が、困難となつた。

さらに種々のArガス圧力下、低周波プラズマ処理したのち、グラフト重合反応を試みたところ、Arガス圧力0.1 mmHg以上0.2 mmHg以下で、グラフト重合体の量は、最高となつた。

実施例3

ポリエステル100%のジソーゼット(Dianix Black BG-FB10% (o. w. f.))染色加工布)を13.56 MHzの高周波電源を使用し、Arガス圧力0.2 mmHg下、1.24 W/cm²の出力で、布体に対して絶縁された非接地式電極上、片面のみを40秒低周波プラズマ処理し、酸素ガスに触れさせた。該処理布用を反応液と触れさせる前に、真空度5

100 Hg下10秒真空脱気し、あらかじめ反応ガスを十分に導入して脱酸素した20%のソダニウムスルホプロピルメタクリレートと0.001%の $(\text{NH}_4)_2\text{Pd}(\text{SO}_4)_2$ の混合水溶液に浸漬後、 N_2 下、60℃で20分間反応させた。こうして得られた処理布帛を、40℃の温流水で充分洗浄して未反応単合体および耐久性不良なホモ重合体を除去し、見かけのグラフト重合度を有する布帛を得た。さらに80℃の熱流水で、充分洗浄し、耐久性良好なホモ重合体をも除去してグラフト重合度を有する布帛を得た。見かけのグラフト重合度およびグラフト重合度は重量測定により求めた。

グラフト重合体 洗浄方法	グラフト重合 体の量(Mg/d)	耐久性良好なホモ 重合体の量(Mg/d)	耐久性良好なホ モ重合体含有%
40℃温流水 洗浄	82 見かけの グラフト重合体	37	45
80℃熱流水 洗浄	4	0	0

グラフト重合反応系の粘度上昇は見られず、得られた見かけのグラフト重合度を有する布帛およびグラフト重合度を有する布帛ともに、洗たく50

回の耐久試験には十分耐える片面撥水機能を有していた。

実施例4

ナイロン100%のタフタ(J18縫付布)を110 KHzの高周波電源を使用し、空気圧力0.15 mmHg下、0.84ワット/cm²の出力で、両面を10秒低温プラズマ処理したのち、ただちに、20%のヘキサフルオロプロピルメタクリレート、1%のポリスチレンスルホン酸ソーダそして0.05%のモール氏塩を含む水分散液中に浸漬し、絞り率80%でマングルにかけたのち、120℃の過熱水蒸気中に10分間放気後、メタノールで洗浄した。グラフト重合体の量は、重量測定の結果140 mg/cm²であつた。本グラフト重合反応の系内の粘度上昇は見られず、得られたグラフト重合度を有する布帛は、洗たく50回の耐久試験に耐える良好な片面撥水機能を有していた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は高密度ポリエチレンフィルムをプラズマ処理した場合の、ラジカル重合可能な活性点

の量と処理電気エネルギー量との関係を示す図である。

特許出願人 株式会社 クラレ
代 理 人 弁 理 士 木 多 盛

